## (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



## . 1990) 1990) 1 (1990) 1 (1990) 1 (1990) 1 (1990) 1 (1990) 1 (1990) 1 (1990) 1 (1990) 1 (1990) 1 (1990) 1 (199

### (43) Internationales Veröffentlichungsdatum 19. Juli 2001 (19.07.2001)

## **PCT**

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/51540 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

\_\_\_\_\_

(21) Internationales Aktenzeichen: P

PCT/EP01/00388

C08G 59/00

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Januar 2001 (15.01.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 01 228.0 13.

13. Januar 2000 (13.01.2000) D

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): 3M ESPE AG [DE/DE]; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLETTKE, Thomas [DE/DE]; Hauptstrasse 14, 82229 Hechendorf (DE). WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Frauwiesenweg 3, 82205 Gilching (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: 3M ESPE AG; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).

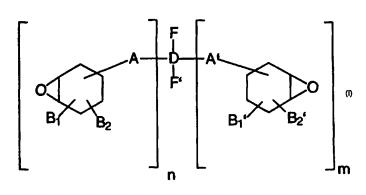
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: POLYMERIZABLE PREPARATIONS BASED ON EPOXIES THAT CONTAIN SILICON
- (54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE ZUBEREITUNGEN AUF DER BASIS VON SILIZIUMHALTIGEN EPOXIDEN



(57) Abstract: The invention relates to polymerizable preparations which contain: (a) 3 to 80 wt. % of an epoxy or of a mixture of epoxies of general formula (I), whereby n and m, independent of one another, represent 0, 1, 2 or 3, and n+m ranges from 2 to 6, and whereby the molar mass of the epoxy or the average molar mass of the mixture of epoxies ranges from 250 to 1000 g/mol; (b) 0 to 80 wt. % of an epoxy or of a mixture of epoxies that differ from (a); (c) 3 to 85 wt. % of fillers; (d) 0.01 to 25 wt. % of initiators, retarders and/or accelerators, and; (e) 0 to 25 wt. % of auxiliary agents, whereby the specified percentages refer to the total weight of

the preparation.

WO 01/51540

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft polymerisierbare Zubereitungen, die: (a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel (I), wobei n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und n+m 2 bis 6 ergeben, und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt, (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind, (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe, (d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger, (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, enthalten, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

WO 01/51540 PCT/EP01/00388

1

## Polymerisierbare Zubereitungen auf der Basis von siliziumhaltigen Epoxiden

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Zubereitungen auf der Basis von siliziumhaltigen Epoxiden und ihre Verwendung.

10

15

20

5

In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy(2-hydroxy-3,1-propandiyl)methacrylsäureester]-propyliden (Bis-GMA) (US-A-3 066 112). Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglykoldimethacrylat dienen auch heute noch als Monomermatrix für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. des zweifach Methacrylderivate formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricvclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt (W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-C-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520). Ein großer Nachteil der bekannten polymerisierbaren Dentalmassen ist der Polymerisationsschrumpf, beispielsweise bei der Anwendung als Füllungsmaterial durch die Bildung von Randspalten Sekundärkaries verursachen kann. Weiterhin führt bei Dentalmassen auf Acrylatbasis die Polymerisationsinhibierung durch Sauerstoff zur Ausbildung einer sogenannten Schmierschicht, die beispielsweise bei Füllungen unerwünscht bzw. sogar schädlich ist.

25

30

Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cycloaliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

35

40

Die Herstellung bifunktioneller cycloaliphatischer Epoxide ist bereits seit geraumer Zeit bekannt (US-A-2 750 395, US-A-900 506, US-A-907 149, US-A-2 745 847, US-A- 2 853, 499, US-A-3 187 018, US-A-2 863 881, US-A-2 853 498). Siliziumhaltige cycloaliphatische Epoxide zur Herstellung dreidimensionaler Objekte mittels Stereolithographie wurden von Crivello et al. in verschiedenen Publikationen beschrieben (WO 96/30182, EP-A-0 449 027; J.Polym.Sci., Part A: Polym.Chem. 28 (1990) 479, ibid. 31(1993)2563; ibid. 31 (1993) 2729; ibid. 31 (1993) 3109; ibid. 31 (1993) 3121: ibid. 33 (1995) 2463).

WO 01/51540 PCT/EP01/00388

2

5

Es handelt sich bei den bekannten cycloaliphatischen Epoxiden im wesentlichen um niedermolekulare Monomere, die zwar einen verminderten Polymerisationsschrumpf besitzen (DE-A-4 340 949), die aber aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften den Anforderungen an Werkstoffe für dentale Anwendungen nicht genügen.

10

Kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen sind z.B. aus der US-A-5 556 896 bekannt. Diese Druckschrift beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen.

15

Desweiteren werden in der WO 95/30402 photopolymerisierbare Verbindungen beschrieben, die Epoxidmonomere enthalten. Die dort beschriebenen Massen sind aufgrund ihrer hohen Wasseraufnahme im polymerisierten Zustand für dentale Anwendungen im Mundmilieu ungeeignet.

20

25

In den Schriften WO 98/47046, WO 98/47047 und EP-A-0 897 710 werden Epoxidmassen für dentale Anwendungen beschrieben, die sich durch ein neues Initiatorsystem auszeichnen, aber auf herkömmlichen Epoxidmonomeren basieren. Die WO 98/22521 beschreibt polymerisierbare Massen auf der Basis von Epoxiden, unter anderem auch für die dentale Anwendung. Nachteilig an den dort offenbarten Epoxidmassen sind die relativ hohe Viskosität und die moderate Reaktivität der monomerhaltigen Massen.

30

Die bisher bekannten Epoxidmassen wiesen insbesondere bei der Verwendung von niederviskosen Monomeren hohe Toxizität und/oder Mutagenität auf, was die dentalen Anwendungsmöglichkeiten einschränkt.

35

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Zubereitungen bereitzustellen, die sich durch gute Handlingseigenschaften, gute Verarbeitbarkeit, durch geringen Volumenschrumpf und hohe Reaktivität bei der Polymerisation sowie im polymerisierten Zustand durch eine hohe Stabilität und gute Biokompatibilität im Mundmilieu auszeichnen. Ferner sollen die Monomere geringe Viskosität bei gleichzeitig geringer Toxizität und Mutagenität aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch polymerisierbare Zubereitungen, enthaltend

(a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:

10

5

n

20

15

wobei

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 13 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

25

B1, B1', B2, B2' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 6 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

30

F, F' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können.

35

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si

15

20

25

30

35

40

ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), N oder S ersetzt sein können,

G, G' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und n+m 2 bis 6 ergeben

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt,

- (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,
- (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,
- (d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

Bevorzugte polymerisierbare Zubereitungen enthalten

(a) 5 bis 50 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:

$$\begin{bmatrix} A & F & A' \\ B_1 & B_2 & B_2' \end{bmatrix}$$

**ERSATZBLATT (REGEL 26)** 

wobei

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), Si ersetzt sein können,

10

B1, B1', B2, B2' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen Rest mit 0 bis 4 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

15

F, F' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

20

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG'. SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O) ersetzt sein können,

25

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

30

n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und n+m 2 bis 6 ergeben,

35

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt,

5

- (b) 0 bis 60 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,
- (c) 15 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

10

15

- (d) 0,01 bis 20 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,
- (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

Besonders bevorzugt bei den Epoxiden der Komponente (a) sind solche, die einen der folgenden Bestandteile D aufweisen, der jeweils über das Si-Atom an die Bestandteile A und/oder A' angebunden ist:

20

i. Si

ii. SiG

iii. SiGG'

iv.

25

30

٧.

35 Si

40

vi.

5

vii.

10

15

20

25

wobei G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können.

Durch den Einsatz von Epoxiden bzw. eines Epoxidgemischs nach Komponente (a) mit einer mittleren Molmasse von 250 bis 1000 g/mol wird erreicht, dass die erfindungsgemäßen Zubereitungen eine bessere Verarbeitbarkeit und verbesserte Handlingseigenschaften aufweisen. Dies beruht insbesondere auf einer geringen Viskosität der Komponente (a) in den erfindungsgemäßen Zubereitungen. Besonders vorteilhaft sind dabei Epoxide bzw. ein Epoxidgemisch nach Komponente (a) mit einer mittleren Molmasse von 250 bis 500 g/mol.

Überraschend wurde gefunden, dass diese niedrigviskosen Epoxide bzw. Epoxidgemische nur eine geringe Mutagenität aufweisen.

Geeignete Zubereitungen können insbesondere als Komponente (a) eines oder mehrere Epoxide folgender Formel enthalten

35

30

$$0 \longrightarrow A-D-A' \longrightarrow 0$$

5

wobei

A, A' unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 0 bis 2 C-Atomen bedeuten,

10

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG' ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O) ersetzt sein können,

15

G. G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

20

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 600 g/mol beträgt,

25

Überraschend wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Zubereitung dann besonders gute bioverträgliche Eigenschaften aufweist, wenn sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

$$O \longrightarrow A-D-A'$$

30

wobei

A, A" unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 0 bis 2 C-Atomen bedeuten.

35

D SiGG' bedeutet,

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten

aliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten,

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 500 g/mol beträgt,

10

Zu besonders guten Ergebnissen führen Zubereitungen, die eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthalten, die im folgenden nach der gültigen IUPAC-Nomenklatur benannt sind:

15

i. Silane, methylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]phenyl-(CAS-Nr. 154265-59-5)

20

ii. Silane, dimethylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl]-

25

iii. Silane, dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl] [2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

30

iv. Silane, 1,4-phenylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-(CAS-Nr. 20988-18-5)

35

v. Silane, 1,2-ethylenbis[dimethyl[2-(7- oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-

vi. Silane, dimethylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

10

vii. 1,3-Bis[2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (CAS-Nr.18724-32-8)

15

viii. Silane, 2,5-bicyclo[2.2.1.]heptylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3yl)ethyl]]-

20

ix. Silane, 1,6-hexylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-

25

x. Silane, 1,1',1"-(1,2,4-cyclohexylentris(dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3yl)ethyl])) -

30

35

xi. Trisiloxane, 3-[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5tetramethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-3-phenyl-(CAS-Nr. 90393-84-3)

5

10

xii. Disiloxane, 1,1',1"-(1,2,4-cyclohexanetriyltri-2,1-ethanediyl)tris[1,1,3,3-tetramethyl-3-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]- (CAS-Nr. 154265-70-0)

15

20

xiii. Trisiloxane, 3,3-bis[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-(CAS-Nr. 121239-70-1)

2,5

25

xiv. Trisiloxane, 3-[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,3,5,5-pentamethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

30

10

Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zubereitungen können neben den beschriebenen siliziumhaltigen Epoxiden als Komponente (b) andere Epoxide enthalten. Epoxide gemäß (b) können beispielsweise sein: 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123) oder verwandte Epoxide, Vinylcyclohexendiepoxid (US-A-2 948 688), Dicyclopentadiendioxid (US-A-2 985 667), Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat (US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018),

7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 3,3',3",3"'-[(2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan-2,4,6,8-tetrayl)tetra-2,1-ethandiyl]tetrakis-der folgenden Formel:

20

15

7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan, 3,3',3",3"',-[(2,4,6,8,10-pentamethylcyclopentasiloxan-2,4,6,8,10-pentayl)penta-2,1-ethandiyl]pentakisder folgenden Formel:

10

5

15

Die Epoxide gemäß Komponente (b) können in einer Konzentration von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-%, vorhanden sein, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

25

20

Anorganische Füllstoffe gemäß Komponente (c) können übliche dentale Füllstoffe, beispielsweise Quarz, gemahlene, gegebenenfalls röntgenopake, gegebenenfalls reaktive Gläser, schwer lösliche Fluoride, wie CaF<sub>2</sub>, YF<sub>3</sub> (EP-B-0 238 025), Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäure und/oder deren Granulate sein.

30

Ebenso können ein oder mehrere wasserlösliche anorganische komplexe Fluoride der allgemeinen Formel A<sub>n</sub>MF<sub>m</sub>, worin A ein ein- oder mehrwertiges Kation, M ein Metall der III, IV oder V Haupt-oder Nebengruppe, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeuten (DE-A-4 445 266), als fluoridabgebende Bestandteile in der Komponente (c) enthalten sein. Sie können in einer Konzentration von 3 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, in den polymerisierbaren Zubereitungen enthalten sein.

35

40

Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die genannten Füllstoffe durch übliche Verfahren zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxyglycidylsilan. Die mittlere Korngröße der anorganischen Füllstoffe beträgt vorzugsweise <20  $\mu$ m,

10

15

20

25

30

35

40

insbesondere <12 μm. Ganz besonders bevorzugt werden Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße < 7 μm eingesetzt.

Auch Christobalit, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Mondmorillonite wie Bentonite, Zeolithe, einschließlich der Molekularsiebe, wie Natriumaluminiumsilikat, Metalloxidpulver, wie Aluminium- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips und Kunststoffpulver sind als Füllstoffe geeignet.

Initiatoren gemäß Komponente (d) der erfindungsgemäßen Zubereitungen können sein: Lewis- oder Broensted-Säuren bzw. Verbindungen, die solche Säuren freisetzen, welche die Polymerisation initiieren, beispielsweise BF3 oder dessen etherische Addukte (BF<sub>3</sub>·THF, BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, etc.), AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, HPF<sub>6</sub>, HAsF<sub>6</sub>, HSbF<sub>6</sub>, HBF₄ oder Substanzen, die nach Bestrahlen durch UV, sichtbares Licht, Wärme und/oder Druck die Polymerisation auslösen, wie z.B. (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisenhexafluorophosphat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisenhexafluoroantimonat, substituierte Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfoniumsalze. Als Beschleuniger können Peroxyverbindungen vom Typ der Perester, der Diacylperoxide, der Peroxydicarbonate und der Hydroperoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden Hydroperoxide verwendet und besonders bevorzugt kommt als Beschleuniger Cumolhydroperoxid in etwa 70 bis 90 %iger Lösung in Cumol zum Einsatz. Das Verhältnis von Photoinitiator zu Cumolhydroperoxid kann in weiten Grenzen von 1:0,001 bis 1:10 variiert werden, vorzugsweise wird jedoch ein Verhältnis von 1:0,1 bis 1:6 und besonders bevorzugt von 1:0,5 bis 1:4 verwendet. Die Verwendung von Komplexbildnern, wie beispielsweise Oxalsäure, 8-Hydroxychinolin. Ethylendiamintetraessigsäure und aromatischen Polyhydroxyverbindungen ist ebenfalls möglich.

Ebenso können Initiatorsysteme bestehend aus verschiedenen Komponenten eingesetzt werden, wie sie in EP 0 897 710 A2, WO 98/47046 oder WO 98/47047 beschrieben sind. Bevorzugt werden Initiatorsysteme bestehend aus 1,2-Diketonen, wie Campherchinon, lodoniumiumsalze mit wenig koordinierenden Anionen, wie Tolylcumyliodonium tetrakis-(pentafluorophenyl)borat und aromatische tertiäre Amine, 2-Butoxyethyl-4-(dimethylamino)benzoat oder Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat eingesetzt.

20

25

30

35

Als Verzögerer können Basen, typischerweise tertiäre Amine, zugesetzt werden. Die Komponente (d) liegt in den erfindungsgemäßen Zubereitungen in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, vor.

Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (e) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren (z.B. Tinuvine der Fa. Ciba), Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die siliziumhaltigen Epoxide oder Gemische gemäß Komponente (a) der erfindungsgemäßen Zubereitungen bei vorteilhaft niedriger Viskosität bessere Toxizitätsdaten aufweisen als ähnliche niederviskose Epoxide bereits beschriebener Dentalmassen. Die verbesserte Toxizität äußert sich beispielsweise in einer niedrigeren Mutagenität. Polymerisierbare Massen mit Epoxide oder Gemischen von Epoxiden gemäß Komponente (a), die mindestens ein Si-Atom im Rest D der Moleküle aufweisen, zeigen unerwarteterweise eine niedrigere Mutagenität als vergleichbare Epoxide ohne Si-Atom im Rest D der Moleküle. Vergleichsversuche zeigen, dass die siliziumhaltigen Epoxide der beanspruchten Zubereitungen im Mutagenitätstest (Ames Test, ISO/FDIS 7405) bessere Ergebnisse liefern als beispielsweise aus dem Stand der Technik bekannte 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat.

Bezeichnung nach IUPAC	Ames-Test (ISO/FDIS 7405)
Silane, methyl bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]phenyl	Negativ
Silane, dimethylbis [2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl]	Negativ
Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat	Positiv
(Vergleich)	

Die erfindungsgemäßen epoxidhaltigen, polymerisierbaren Zubereitungen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien. Dabei ist z.B. eine Beschichtung von Kunststoffen, Gläsern, Papier, Folien, Metallen oder mineralischen Substraten möglich. Ferner können beispielsweise Kunststoffe, Gläser, Papier, Folien, Metalle oder mineralische Substrate verklebt werden. Die

10

15

20

25

30

Verklebung kann dabei kalt, heiß oder durch Bestrahlung oder durch chemische Initiierung erfolgen.

Die polymerisierbare Zubereitung kann als einkomponentiges System zur Verfügung gestellt werden. Ebenso ist eine Formulierung als zwei- oder mehrkomponentiges System denkbar. Dabei können eine oder mehrere Basispasten (A) Epoxide oder Gemische von Epoxiden der Komponenten (a) und (b), einen Teil oder den gesamten Anteil der Füllstoffe der Komponente (c), gegebenenfalls Verzögerer und/oder Beschleuniger gemäß Komponente (d) und gegebenenfalls Hilfsstoffe der Komponente (e) enthalten. Räumlich getrennt hiervon können eine oder mehrere Katalysatorpasten (B) einen oder mehrere Initiatoren gemäß Komponente (d), gegebenenfalls Verzögerer und/oder Beschleuniger gemäß Komponente (d) gegebenenfalls einen Teil der Füllstoffe der Komponente (c) und gegebenenfalls Hilfsstoffe gemäß Komponente (e) aufweisen. Die Pasten (A) und (B) werden dann zum Erhalt der polymerisierbaren Zubereitung miteinander zur Reaktion gebracht. Dies geschieht beispielsweise durch automatisches oder manuelles Mischen von Basis- und Katalysatorpasten.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann in verschiedene Behältnisse abgepackt werden. Geeignet sind z.B. Kartuschen mit einer oder mehreren Kammern, Mischkapseln, Schraubtuben oder Tuben. Ferner kann die polymerisierbare Zubereitung in verschiedenen Ausbringvorrichtungen enthalten sein.

In nachstehender Tabelle sind Beispiele für Monomerzusammensetzungen genannt, die die Aufgabe der vorliegenden Erfindung lösen. Die Biegefestigkeit und die Wasseraufnahme wurde gemäß ISO 4049 bestimmt. Der Volumenschrumpf wurde aus den archimedisch bestimmten Dichten und Volumina der unpolymerisierten und der polymerisierten Zubereitungen errechnet.

Die Monomere bzw. Monomermischungen gemäß Komponente (a) wiesen eine alle eine Viskosität kleiner als 3 Pas auf. Die Viskosität wurde kraftgesteuert bestimmt und die Epoxide bzw. die Epoxidmischungen gemäß Komponente (a) im Meßbereich von 5-500 Pa als Newtonsch`sche Flüssigkeiten erkannt. Die aus dem Stand der Technik bekannten Monomere bzw. Monomermischungen haben

5 unter diesen Meßbedingungen bei vergleichbarer Toxizität und Mutagenität Viskositäten größer als 20 Pas.

Monomerzusammensetzungen

Anteile in Gew%	Monomerzu	Monomerzu Monomerzu Monomerzu Monomerzu Monomerzu	Monomerzu	Monomerzu	Monomerzu	Monomerzu
	sammenset	sammenset sammenset sammenset sammenset sammenset sammenset	sammenset	sammenset	sammenset	sammenset
	zung 1	zung 2	zung 3	zung 4	zung 5	g gunz
Silane, methyl bis[2-(7-	09	40				100
oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]phenyl						
Silane, 1,4-phenylen bis[dimethyl[2-(7-	40		33		30	
oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-						
Silane, dimethylbis [2-(7-			33	50		
oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl]						
Disiloxane, 1,1',1"-(1,2,4-cyclohexanetriyltri-					40	
2,1-ethanediyl)tris[1,1,3,3-tetramethyl-3-[2-						
(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]					:	
1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-		09	34	50	30	
epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-				_		
tetramethylcyclotetrasiloxan						

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit Initiatoren und Füllstoffen sowei deren Biegefestigkeit, Wasseraufnahme und Volumenschrumpf

Anteile in Gew. %	Beispiel	Beispiel	Beispiel	Beispiel Beispiel	Beispiel	Beispiel	Beispiel Beispiel	Beispiel
	_	7	က	4	5	9	7	<b>&amp;</b>
Monomerzusammensetzung 1	36,0							, mark of the control
Monomerzusammensetzung 2		18,0	23,3					
Monomerzusammensetzung 3				20,5				
Monomerzusammensetzung 4					19,0	41,0		
Monomerzusammensetzung 5							20,4	
Monomerzusammensetzung 6								20,0
Tolylcumyliodonium	2,1	2,0	2,2	2,1	2,1	2,4	2,1	2,2
tetrakis(pentafluorophenyl)borat								
2-Butoxyethyl-4-(dimethylamiono)benzoat	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	6,0	0,2	6,0
Campherchinon	9'0	0,5	0,6	0,5	0,6	2'0	0,5	9'0
Quarz		79,3			78,1			:
Schott Glas GM 27884	61,0		73,7	99'92		9'55	8'9/	6'92
Tinuvin P				0,04				
Biegefestigkeit (ISO4049) [MPa]	89	121	116	102	118	93	26	108
Wasseraufnahme [µg/mm³]]	10,8	6,3	8,1	7,8	2,6	19,1	7,7	6,4
Volumenschrumpf [Vol-%]	1,7	1,1	1,4	1,2	1,0	1,9	1,4	1,4

5

## Patentansprüche

10

1. Polymerisierbare Zubereitung, enthaltend:

(a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:

15

20

$$\begin{bmatrix} A & F & A & F & A & B_2 &$$

25

wobei

30

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 13 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

35

B1, B1', B2, B2' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 6 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

40

F, F' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-

Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), N oder S ersetzt sein können,

G, G' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und n+m 2 bis 6 ergeben.

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt,

25

20

10

15

- (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,
- (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

30

- (d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,
- (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

- 2. Polymerisierbare Zubereitung nach Anspruch 1, enthaltend:
- (a) 5 bis 50 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:

10

15

\_ \_

20

wobei

25

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), Si ersetzt sein können,

30

B1, B1', B2, B2' unabhängig voneinander H, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen Rest mit 0 bis 4 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

35

F, F' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

40

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O) ersetzt sein können,

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

10

n und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und n+m 2 bis 6 ergeben,

15

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 1000 g/mol beträgt,

- (b) 0 bis 60 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,
- 20 (c) 15 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,
  - (d) 0,01 bis 20 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,
  - (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,
  - wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

30

25

3. Polymerisierbare Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, wobei Komponente (a) einen der folgenden Bestandteile D aufweist, der über das Si-Atom an die Bestandteile A und/oder A' angebunden ist

i. Si

35 ii. SiG

iii. SiGG'

iv.

10

٧.

15 vi.

20

vii.

25

wobei G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

30

4. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

35

$$O \longrightarrow A - D - A'$$

WO 01/51540 PCT/EP01/00388

5

wobei

A, A' unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 0 bis 2 C-Atomen bedeuten,

10

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG' ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O) ersetzt sein können,

15

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, (C=O), O(C=O), Si ersetzt sein können,

20

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 600 g/mol beträgt,

25

5. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

30

$$\circ \bigcirc \bigcirc \wedge \bigcirc \wedge \bigcirc \circ$$

35

wobei

A, A' unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit 0 bis 2 C-Atomen bedeuten.

D SiGG' bedeutet,

10

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten,

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 250 bis 500 g/mol beträgt,

15

- 6. Polymerisierbare Zubereitung nach Anspruch 1 bis 3, wobei sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:
- i. Silane, methylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]phenyl-

20

25

ii. Silane, dimethylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl]-

30

iii. Silane, dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)methyl] [2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

35

J

iv. Silane, -1,4-phenylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

v. Silane, 1,2-ethylenbis[dimethyl[2-(7- oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-

10

vi. Silane, dimethylbis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

15

vii. 1,1',3,3'-Tetramethyldisiloxane, bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

20

viii. Silane, -2,5-bicyclo[2.2.1.]heptylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

25

30

ix. Silane, 1,6-hexylenbis[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-

35

x. Silane, 1,1',1"-(1,2,4-cyclohexantriyltri-2,1-ethanediyl)tris[dimethyl-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-

Si

15

20

25

5 xi. Trisiloxane, 3-[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-3-phenyl-

xii. Disiloxane, 1,1',1"-(1,2,4-cyclohexanetriyltri-2,1-ethanediyl)tris[1,1,3,3-tetramethyl-3-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]]-

xiii. Trisiloxane, 3,3-bis[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

xiv. Trisiloxane, 3-[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]1,1,3,5,5-pentamethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

40

20

25

30

- 7. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei sie als Füllstoffe gemäß Komponente (c) Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele und/oder Kieselsäuren, deren Granulate und/oder gemahlene Kunststoffe enthält.
  - 8. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei sie als Initiatoren Lewis-Säuren und/oder Brönsted-Säuren oder Verbindungen, aus denen durch Bestrahlen mit UV-Licht, sichtbarem Licht, Druck und/oder Wärme oder durch chemische Reaktion solche Säuren entstehen, enthält.
- 9. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei sie als
  Hilfsstoffe Verdünnungsmittel, Stabilisatoren, Inhibitoren und/oder Pigmente enthält.
  - 10. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend
  - A mindestens eine Basispaste, enthaltend Epoxide oder Gemische von Epoxiden der Komponenten (a) und (b), einen Teil oder den gesamten Anteil der Füllstoffe der Komponente (c), gegebenenfalls Verzögerer und/oder Beschleuniger gemäß Komponente (d), und gegebenenfalls Hilfsstoffe der Komponente (e), sowie räumlich getrennt hiervon
  - B mindestens eine Katalysatorpaste, enthaltend mindestens einen Initiator gemäß Komponente (d) gegebenenfalls einen Teil der Füllstoffe der Komponente (c) und gegebenenfalls Hilfsstoffe gemäß Komponente (e), wobei Basis- und Katalysatorpaste zum Erhalt der polymerisierbaren Zubereitung miteinander zur Reaktion gebracht werden.
  - Verwendung der polymerisierbaren Zubereitung nach einem der Ansprüche 1
    bis 10 als Beschichtungsmittel und/oder zum Verkleben von Substraten.
    - 12. Verwendung der polymerisierbaren Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Dentalmasse.
    - 13. Behältnis, insbesondere Kartusche oder Mischkapsel, enthaltend eine polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 14. Ausbringvorrichtung, enthaltend eine polymerisierbare Zubereitung nach
  40 einem der Ansprüche 1 bis 10.